

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 846 715 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**09.02.2000 Patentblatt 2000/06**

(51) Int Cl. 7: **C08G 77/24, C09D 183/08, D06M 15/657**

(21) Anmeldenummer: **97117643.3**

(22) Anmeldetag: **11.10.1997**

(54) **Fluororgano-funktionelle Siloxan-haltige Zusammensetzungen auf Alkoholbasis, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung**

Alcohol-based fluoroorgano-functional siloxane-containing compositions, process for their production and their use

Compositions à base d'alcool contenant des siloxanes et des fonctions fluoroorganiques, procédé pour leur préparation et leur utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

(30) Priorität: **03.12.1996 DE 19649954**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.06.1998 Patentblatt 1998/24**

(73) Patentinhaber: **Degussa-Hüls Aktiengesellschaft**  
**60287 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Jenkner, Peter, Dr.**  
**79618 Rheinfelden (DE)**  
• **Frings, Albert-Johannes, Dr.**  
**79618 Rheinfelden (DE)**

- **Horn, Michael, Dr.**  
**79618 Rheinfelden (DE)**
- **Just, Eckhard**  
**79618 Rheinfelden (DE)**
- **Monkiewicz, Jaroslaw**  
**79618 Rheinfelden (DE)**
- **Standke, Burkhard, Dr.**  
**79540 Lörrach (DE)**

(74) Vertreter: **Olbricht, Gerhard, Dr.**  
**Degussa-Hüls Aktiengesellschaft**  
**Patente - Marken**  
**Bau 1042 - PB15**  
**45764 Marl (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 629 673 WO-A-96/06895**  
**US-A- 5 266 222**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen)

**EP 0 846 715 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft Fluoralkyl-funktionelle Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Alkoholbasis, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

**[0002]** Organosilane der allgemeinen Formel  $R^1-Si(R'')_3$ , mit  $R'$  als fluoriertem organischen Rest und  $R''$  als Chlor- oder Methoxy- bzw. Ethoxy-Rest, finden vielfältige Anwendungen, z. B. zum Aufbringen hydrophob sowie oleophob wirkender Schichten auf Oberflächen. Solche Beschichtungen bzw. Imprägnierungen können z. B. über Tauch-, Tränk-, Sprüh- oder Bewalzungsvorgänge auf dem entsprechenden Werkstück erzeugt werden.

**[0003]** Es ist auch bekannt, daß öl- und wasserabweisende Beschichtungen von Oberflächen, meist Glasoberflächen, mit Hilfe von Fluoralkylalkoxysilanen hergestellt werden. Die Beschichtungen können beispielsweise als schmutzabweisende Ausrüstung von Flachglas verwendet werden. Die beschriebenen Verfahren basieren auf Sol-Gel-Prozessen, wobei zusammen mit dem Fluoralkylalkoxysilan feinste anorganische Partikel erzeugt und eingesetzt werden. Die Applikation solcher Systeme ist technisch aufwendig und verwendet meist komplexe organische Lösemittelgemische und Zusatzstoffe. Darüber hinaus enthalten solche Systeme Chlor und sind ferner nur über einen relativ kurzen Zeitraum einsatzfähig (EP-OS 0 658 525, EP-OS 0 629 673, US 5 424 130).

**[0004]** Da die genannten Verfahren auf den anwendungstechnisch und ökonomisch aufwendigen Sol-Gel-Prozessen basieren, ist deren kommerzielle Verwertung daher bis heute auf Nischenbereiche beschränkt. Zudem bestehen bezüglich der Verarbeitbarkeit und damit der nachträglichen Wirksamkeit solcher Fluoralkylsilan-haltigen Zubereitungen auf einer Substratoberfläche enge zeitliche Grenzen, die sich ebenfalls auf eine breitere praktische Nutzung negativ auswirken. Neben dem teilweisen bis völligen Verlust der Haftwirkung kann es zu einer langsamen Phasentrennung bis zum schichtförmigen Absetzen einer Fluoralkylsilan-haltigen Phase kommen.

**[0005]** Somit wirken sich bei solchen Verfahren die komplizierten Applikationsverfahren und darüber hinaus auch die Verwendung von Lösemitteln, wie chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Fluorkohlenwasserstoffe, nachteilig aus (EP-OS 0 491 251, EP-OS 0 493 747). (WO 96/06895 offenbart ein Beschichtungsmittel, das Copolysiloxane enthält, welche neben Fluororganogruppen auch Organogruppen mit benetzenden Eigenschaften tragen, wobei solche Gruppen auch an die Substratoberfläche anbinden sollen. Diesen Beschichtungsmitteln werden u. a. Aminoalkylsilane sowie Ethanolamin als basische Substanzen zugrundegelegt).

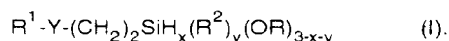
**[0006]** Bei den bekannten lösemittelbasierenden Systemen ist ferner zu beachten, daß einige Systeme zwar im nicht hydrolysierten Zustand langfristig stabil sind sich

jedoch in hydrolysierten Form, bedingt durch die fortschreitende Polykondensation der Silanolfunktionen, durch eine auf maximal einige Tage begrenzte Wirksamkeit auszeichnen. Durch eine fortlaufende Verringerung des Gehaltes an Silanolgruppen reduziert sich ferner der Anteil möglicher chemischer Bindung zu einer Substratoberfläche, der sich als Konsequenz in unbefriedigender Haftung des Überzuges an der Substratoberfläche äußert.

**[0007]** Es bestand daher die Aufgabe, silanbasierende Systeme bereitzustellen die in einfacher und wirtschaftlicher Weise herstellbar und im wesentlichen frei von Chlor sind, ferner über einen längeren Zeitraum hinreichende Stabilität besitzen und mit denen man in einem einfach auszuführenden Imprägnierverfahren eine gleichzeitig hydrophobe wie auch oleophobe Schicht auf Substratoberflächen erzeugen kann.

**[0008]** Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

**[0009]** Überraschenderweise wurde gefunden, daß Organosiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Alkoholbasis, welche Si-gebundene Fluoralkyl-Funktionen enthalten, dann in einfacher und wirtschaftlicher Weise als Chlor-freie, homogene, klare und über mehrere Monate stabile Lösungen zugänglich sind, wenn man mindestens ein Fluoralkylfunktionelles Organosilan der allgemeinen Formel I



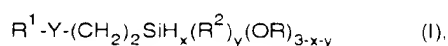
worin  $R^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen

oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine  $CH_2$ -, O- oder S- Gruppe,  $R^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und  $x = 0, 1$  oder 2 und  $y = 0, 1$  oder 2 mit  $(x+y) \leq 2$  sind,

unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder eine schwache Base oder eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base oder ein saures oder basisches Salz enthält, bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C und über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden gezielt hydrolysiert, wobei man das Wasser und das Alkoxy-silan gemäß Formel I in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1 einsetzt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich ferner in einfacher Weise mit hervorragender Wirkung zur gleichzeitigen Hydrophobierung und Oleophobierung von Substratoberflächen einsetzen

**[0010]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Fluororgano-funktionelle Siloxan-haltige Zusam-

mensetzung auf Alkoholbasis, die im wesentlichen frei von Chlor ist und erhältlich durch eine gezielte Hydrolyse mindestens eines Fluororganofunktionellen Alkoxysilans aus der Reihe lineares Perfluoralkylalkoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan, Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan oder der allgemeinen Formel I



worin

R<sup>1</sup> eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe oder R<sup>f</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (C=O)- mit R<sup>f</sup> = C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> und n = 2 bis 18.

Y eine CH<sub>2</sub>-, O- oder S-Gruppe, R<sup>2</sup> eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und x = 0, 1 oder 2 und y = 0, 1 oder 2 mit (x+y) ≤ 2 sind,

bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden und unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser

- (i) eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder
- (ii) als schwache Base ein Alkylamin der allgemeinen Formel III



worin R<sup>3</sup> eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Aminoalkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellt, z = 1, 2 oder 3 ist und Gruppen R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind,

oder

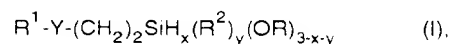
- (iii) eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base der allgemeinen Formel III oder
- (iv) ein saures oder basisches Salz enthält,

wobei das eingesetzte Wasser und das eingesetzte Alkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1 stehen.

[0011] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen weisen vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 2 und 12, besonders vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 3 bis 10,

auf und besitzen geeigneterweise eine Viskosität von weniger als 10 000 mPa·s. Der Gehalt an Alkoholen in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt vorzugsweise 40 bis 99,999 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, wobei diese Fluoralkylfunktionelle Organosiloxane vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, und ganz besonders vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung, enthält.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner das Verfahren zur Herstellung einer Fluoralkylfunktionellen Organosiloxan-haltigen Zusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man mindestens ein Fluoralkylfunktionelles Organosilan der allgemeinen Formel I



worin

R<sup>1</sup> eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe,

Y eine CH<sub>2</sub>-, O- oder S-Gruppe, R<sup>2</sup> eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und x = 0, 1 oder 2 und y = 0, 1 oder 2 mit (x+y) ≤ 2 sind,

unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser

- (i) eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder
- (ii) eine schwache Base der allgemeinen Formel III oder
- (iii) eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base der allgemeinen Formel III oder
- (iv) ein saures oder basisches Salz enthält,

bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C und über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden gezielt hydrolysiert, wobei man das Wasser und das Alkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1 einsetzt

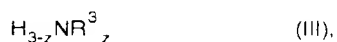
[0013] Die Dosierung des Fluoralkylfunktionellen Organosilans der allgemeinen Formel I erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt portionsweise mit zeitlichen Unterbrechungen. Man kann den Vorgang der Dosierung aber auch kontinuierlich mit zeitlichen Unterbrechungen durchführen oder die diskontinuierliche und kontinuierliche Vorgehensweise der Dosierung miteinander in geeigneter Weise kombinieren

[0014] Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem

Temperaturbereich zwischen 0 und 120 °C, vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 80 °C, besonders vorzugsweise zwischen 20 und 60 °C, durchgeführt. Geeigneterweise erfolgt die Umsetzung unter Rühren.

**[0015]** Beim erfindungsgemäßen Verfahren stellt man den pH-Wert zwischen 2 und 12 im Reaktionsmedium geeigneterweise durch Einsatz einer schwachen ein- oder mehrbasigen Säure oder einer schwachen Base oder einer schwachen ein- oder mehrbasigen Säure und einer schwachen Base oder eines sauren oder basischen Salzes ein.

**[0016]** Geeigneterweise setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als schwache Base ein Alkylamin der allgemeinen Formel III



worin  $\text{R}^3$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Aminoalkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellt,  $z = 1, 2$  oder 3 ist und Gruppen  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sind, beispielsweise Mono-, Di- oder Trialkylamine, wobei als Alkyl-Gruppe solche mit 1 bis 3 C-Atomen bevorzugt sind, ein.

**[0017]** Auch kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren als saure Salze beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Zitronensäure, einsetzen. Bei gleichzeitigem Einsatz schwacher Säuren und schwacher Basen ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich, ein äquimolares Verhältnis zwischen Säure und Base einzuhalten.

**[0018]** Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann man als saure Salze beispielsweise Alkalihydrogensulfat oder -dihydrogenphosphat oder Aluminiumacetat, oder als basische Salze beispielsweise Magnesiumhydroxid oder Alkaliacetat oder Alkalihydrogencarbonat oder Alkalicarbonat, einsetzen.

**[0019]** Als Reaktionsmedium verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise den zur Alkoxy-Gruppe des eingesetzten Organosilans korrespondierenden Alkohol, wobei man als Alkohol geeigneterweise Methanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol und/oder 2-Methoxyethanol, insbesondere aber Ethanol einsetzt.

**[0020]** Darüber hinaus bevorzugt man beim erfindungsgemäßen Verfahren lineare Perfluoralkylalkoxysilane, wie z. B. Perfluordodecyl-/Perfluordecyl-/Perfluorooctyltrialkoxysilane, insbesondere Perfluorooctyltriethoxysilan, sowie solche Fluoralkyl-funktionelle Organosilane, die gemäß Formel I  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7$ ,  $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)$ -,  $\text{C}_6\text{F}_5$ - oder  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$ - mit  $\text{R}^1 = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  und  $n = 2$  bis 18 als Gruppe  $\text{R}^1$  enthalten, beispielsweise  $\text{F}_{13}\text{C}_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , besonders bevorzugt sind Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilan sowie

Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan sowie 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan oder entsprechende Gemische.

**[0021]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Produkte sind stabile und in der Regel klare Lösungen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich geeigneterweise mit Alkoholen in jedem Verhältnis verdünnen. Darüber hinaus kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung auch Wasser in Mengen bis zu 5 Gew.-% enthalten.

**[0022]** Erfindungsgemäß erhaltene Fluoralkyl-funktionelle Organosiloxane enthalten aufgrund ihrer oligomeren Struktur bevorzugt eine hohe Konzentration an Silanolfunktionen, die sie in hervorragender Weise zur Reaktion mit hydroxylgruppenhaltigen Substratoberflächen befähigt. Beschichtungen und Imprägnierungen mit diversen Substraten ergaben ausgezeichnete öl- und gleichzeitig wasserabweisende Eigenschaften, - auch nach Temperatur-, Tensid- und UV-Behandlung, vgl. Beispiele. In entsprechenden Untersuchungen konnte zudem auf verschiedenen Materialien gezeigt werden, daß auch nach > 6 Monaten keine Verringerung der Wirksamkeit bzw. eine Destabilisierung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen erkennbar war.

**[0023]** Die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen erfolgt mit deutlichen Vorteilen gegenüber den eingangs beschriebenen Produkten. Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann man in einfacher und hervorragender Weise zugleich eine hydrophobierende, oleophobierende, schmutz- und farbabweisende Wirkung auf den unterschiedlichsten Substratoberflächen, insbesondere auf Glas - z. B. Flachglas, Glasfasern, Glasperlen, Füllstoffen und Pigmenten, Metallen, Kunststoffen, Lacken und Farben, Textilfasern einschließlich Baumwolle, Holz, Papier, Mineralfasern sowie mineralischen Baustoffen - z. B. Kalksandstein, Beton, Ziegel oder Keramik, erzielen. Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler, insbesondere für Fluorpolymere, wie z. B. Teflon oder auf Fluorpolymeren basierenden Lacken, sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke Verwendung finden. Entsprechende Verfahren zur Oberflächenbehandlung unter Einsatz erfindungsgemäßer Zusammensetzungen können im allgemeinen mit geringem zeitlichen und technischen Aufwand durchgeführt werden.

**[0024]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Fluoralkyl-funktionellen Organosiloxan-haltigen Zusammensetzungen auf Alkoholbasis für die gleichzeitige Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Oberflächen, von Kunststoffen, von Metallen, von mineralischen Baustoffen, für den Schutz von Bauten und Fassaden, für die Beschichtung von Glasfasern, für die Sila-

nisierung von Füllstoffen und Pigmenten, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Polymerdispersionen und Emulsionen, für die Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Textilien, Leder, Zellulose- und Stärkeprodukten sowie als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke.

[0025] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne den Gegenstand der vorliegenden Erfindung zu beschränken:

### Beispiele

#### Beispiel 1:

[0026] In einem 250 ml Becherglas werden bei Raumtemperatur 10 g  $H_2O$  (0.56 mol) unter Rühren mit 5 g  $HCOOH$  (rein; 0.11 mol) vermischt und danach 160 g Ethanol (3.5 mol) zugegeben, wobei sich ein pH-Wert von ca. 3.5 - 4 einstellt. Hierauf werden 10 g VPS 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan) zugetropft (0.02 mol) und anschließend 5 h gerührt (keine weitere pH-Änderung). Danach wird mit 915 g Ethanol (19.9 mol) auf ein Gesamtgewicht von 1 000 g aufgefüllt. Man erhält eine klare, farblose Lösung mit einem Gehalt von 1,0 Gew.-% VPS 8261, die eine Lagerstabilität von mindestens 6 Monaten aufweist.

#### Vergleichsbeispiel:

[0027] Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, ersetzt jedoch  $HCOOH$  durch 1-molare  $HCl$  ( $pH \leq 1$ ), so erfolgt beginnend nach 48 bis 72 h eine milchige Eintrübung sowie darauf innerhalb von 2 Wochen eine deutliche Phasentrennung. Nach dieser Zeit offenbart sich die Zusammensetzung nur noch leicht trübe, jedoch mit einer durchscheinenden, wachsartigen Schicht, die sich an Boden und Wänden von sowohl Glas- als auch Kunststoffbehältern absetzt.

#### Beispiel 2:

[0028] In einem 250 ml Becherglas werden bei Raumtemperatur 10 g  $H_2O$  (0.56 mol) unter Rühren mit 4.0 g  $CH_3COOH$  (rein; 0.09 mol) vermischt und 2.0 g (rein; 0.03 mol) Isobutylamin zugegeben, wobei sich ein pH-Wert von 4,5 - 5 einstellt. Danach wird mit 50 g Ethanol (1,1 mol) aufgefüllt, 5 g 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan zugetropft (0.008 mol) und anschließend 5 h gerührt (keine weitere pH-Änderung). Hierauf wird mit 429 g Ethanol (94.4 mol) auf ein Gesamtgewicht von 500 g aufgefüllt. Man erhält eine klare, farblose Lösung mit einem Gehalt von 1,0 Gew.-% 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxy-

silan, die eine Lagerstabilität von mindestens 6 Monaten aufweist.

#### Beispiel 3:

[0029] In einem 250 ml Becherglas werden bei Raumtemperatur 25 g  $H_2O$  (1.4 mol) unter Rühren mit 5 g  $HCOOH$  (rein; 0.11 mol) vermischt, 10 g DYNASYLAN® 1203 (3-Aminopropyltriethoxysilan) zugetropft (0,07 mol) und danach 50 g Ethanol (1.1 mol) zugegeben. Es stellt sich ein pH-Wert von ca. 8.0 ein. Danach werden 5 g VPS 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan) (0.01 mol) zugetropft und anschließend 5 h gerührt (keine weitere pH-Änderung). Danach wird mit 655 g Ethanol (8.8 mol) auf ein Gesamtgewicht von 750 g aufgefüllt. Man erhält eine klare, farblose Lösung mit einem Gehalt von 0.67 Gew.-% VPS 8261, die eine Lagerstabilität von mindestens 4 Monaten aufweist.

#### Beispiel 4:

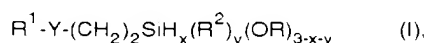
[0030] In einem 250 ml Becherglas werden bei Raumtemperatur 15 g DYNASYLAN® 1203 (3-Aminopropyltriethoxysilan) (0,045 mol) mit 5 g VPS 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan) (0,07 mol) sowie 50 g Ethanol (1,1 mol) vermischt. Danach wird unter fortgesetztem Rühren 25 g  $H_2O$  zugegeben. Es stellt sich ein pH-Wert von ca. 9 - 10 ein. Man läßt anschließend noch 5 h rühren (keine weitere pH-Änderung) und füllt dann mit 405 g Ethanol (8.8 mol) auf ein Gesamtgewicht von 500 g auf. Man erhält eine klare, farblose Lösung mit einem Gehalt von 1,0 Gew.-% VPS 8261, die eine Lagerstabilität von mindestens 4 Monaten aufweist.

#### Beispiel 5:

[0031] Mit den Lösungen der Beispiele 1 bis 4 wurden Beschichtungen von Glasplatten, Stahlplatten, Aluminiumfolien, Kupferplatten, Kartonagen, Papier, Polyester, bzw. Imprägnierungen von Zellstoff, Holz, Leder und Baumwolle durchgeführt. Dazu wurden die Substratproben in die anwendungsfertigen Lösungen der Beispiele 1 bis 4 für ca. 5 min. eingetaucht und nach Entnahme die Lösemittel bei 120 °C in einem Trockenschrank über eine Zeit von ca. 30 Minuten entfernt. Danach zeigten die Substratproben ein signifikantes hydro- und oleophobes Verhalten. Dies offenbarte sich u. a. durch folgende Eigenschaften: Abperleffekt von Thermool, Siliconöl, Wasser, Randwinkel > 100 °, "anti-graffiti", "anti-soiling", "anti-fouling". Diese Eigenschaften bleiben auch nach mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur, wechselnden Feuchtegehalten und unter Tageslichteinfluß erhalten.

# Patentansprüche

1. Fluororgano-funktionelle Siloxan-haltige Zusammensetzung auf Alkoholbasis, die im wesentlichen frei von Chlor ist, erhältlich durch gezielte Hydrolyse mindestens eines Fluororgano-funktionellen Alkoxysilans aus der Reihe lineares Perfluoralkylalkoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan, Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan oder der allgemeinen Formel I



worin

R<sup>1</sup> eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe oder R<sup>f</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)- mit R<sup>f</sup> = C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> und n = 2 bis 18, Y eine CH<sub>2</sub>-, O- oder S-Gruppe, R<sup>2</sup> eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und x = 0, 1 oder 2 und y = 0, 1 oder 2 mit (x+y) ≤ 2 sind,

bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden und unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser

- (i) eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder
- (ii) als schwache Base ein Alkylamin der allgemeinen Formel III

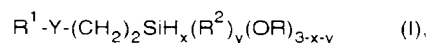


worin R<sup>3</sup> eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Aminoalkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellt, z = 1, 2 oder 3 ist und Gruppen R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind, oder

- (iii) eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base der allgemeinen Formel III oder
- (iv) ein saures oder basisches Salz enthält,

wobei das eingesetzte Wasser und das eingesetzte Alkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1 stehen

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß diese einen pH-Wert zwischen 2 und 12 aufweist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkoholgehalt in der Zusammensetzung 40 bis 99,999 Gew.-% beträgt
4. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß diese Fluororgano-funktionellen Siloxane in Mengen von 0,001 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung enthält.
5. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Viskosität von weniger als 10 000 mPa·s besitzt
6. Verfahren zur Herstellung einer Fluororgano-funktionellen Siloxan-haltigen Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Fluororgano-funktionelles Alkoxysilan aus der Reihe lineares Perfluoralkylalkoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan, Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan oder der allgemeinen Formel I



worin

R<sup>1</sup> eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe oder R<sup>f</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)- mit R<sup>f</sup> = C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> und n = 2 bis 18,

Y eine CH<sub>2</sub>-, O- oder S-Gruppe, R<sup>2</sup> eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und x = 0, 1 oder 2 und y = 0, 1 oder 2 mit (x+y) ≤ 2 sind,

unter guter Durchmischung in einem alkoholischen

Medium, das neben Wasser

- (i) eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder
- (ii) eine schwache Base der allgemeinen Formel III oder
- (iii) eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base der allgemeinen Formel III oder
- (iv) ein saures oder basisches Salz enthält,

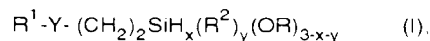
bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C und über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden gezielt hydrolysiert, wobei man das Wasser und das Alkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1 einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert im Reaktionsmedium auf einen Wert zwischen 2 und 12 einstellt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als schwache Säure Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Zitronensäure einsetzt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als saures Salz Alkalihydrogensulfat oder -dihydrogenphosphat oder Aluminiumacetat einsetzt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als basisches Salz Magnesiumhydroxid oder Alkaliacetat oder Alkalihydrogencarbonat oder Alkalicarbonat einsetzt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den zur Alkoxygruppe des eingesetzten Organosilans korrespondierenden Alkohol einsetzt.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol und/oder 2-Methoxyethanol einsetzt.
13. Verwendung Fluororgano-funktioneller Siloxanhaltiger Zusammensetzungen auf Alkohol-Basis

nach den Ansprüchen 1 bis 12 für die gleichzeitige Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Oberflächen, von Kunststoffen, von Metallen, von mineralischen Baustoffen, für den Schutz von Bauten und Fassaden, für die Beschichtung von Glasfasern, für die Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Polymerdispersionen und Emulsionen, für die Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Textilien, Leder, Zellulose- und Starkeprodukten sowie als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke.

#### Claims

1. A fluoroorgano-functional siloxane-containing composition which is alcohol-based, is essentially free from chlorine, and is obtainable by targeted hydrolysis of at least one fluoroorgano-functional alkoxysilane from the group consisting of linear perfluoroalkylalkoxysilane, tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-trimethoxysilane, tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-triethoxysilane and heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl-triethoxysilane or of the general formula I



in which

$R^1$  is a mono-, oligo- or per-fluorinated alkyl group having 1 to 9 C atoms or a mono-, oligo- or per-fluorinated aryl group or  $R^1CH_2CH_2(C=O)-$  where  $R^1 = C_nF_{2n-1}$  and  $n$  is from 2 to 18.  $Y$  is a  $CH_2$ , O or S group.  $R^2$  is a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 8 C atoms or an aryl group and  $R$  is a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 8 C atoms or an aryl group, and  $x = 0, 1$  or  $2$  and  $y = 0, 1$  or  $2$ , where  $(x+y) \leq 2$ .

at a temperature in the range from 0 to 120°C over a period of from 0.5 to 24 hours and with good thorough mixing in an alcoholic medium which, in addition to water, comprises

- (i) a weak mono- or polybasic acid, or
- (ii) as weak base, an alkylamine of the general formula III

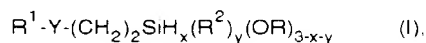


in which  $R^3$  is a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 8 C atoms or a linear,

branched or cyclic aminoalkyl group having 1 to 8 C atoms or an aryl group,  $z = 1, 2$  or  $3$  and groups  $R^3$  are identical or different, or  
 (iii) a weak mono- or polybasic acid and a weak base of the general formula III, or  
 (iv) an acidic or basic salt.

the water employed and the alkoxysilane employed being in a molar ratio of from  $2/1$  to  $500/1$ .

2. A composition according to claim 1, characterized in that it has a pH of from  $2$  to  $12$ .
3. A composition according to claim 1 or 2, characterized in that the alcohol content in the composition is from  $40$  to  $99.999\%$  by weight.
4. A composition according to at least one of claims 1 to 3, characterized in that this contains fluoroorgano-functional siloxanes in amounts of from  $0.001$  to  $30\%$  by weight, based on the composition.
5. A composition according to at least one of claims 1 to 4, characterized in that it has a viscosity of less than  $10,000$  mPa.s.
6. A process for the preparation of a fluoroorgano-functional siloxane-containing composition according to at least one of claims 1 to 5, characterized in that at least one fluoroorgano-functional alkoxysilane from the group consisting of linear perfluoroalkylalkoxysilane, tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-trimethoxysilane, tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-triethoxysilane and heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl-triethoxysilane or of the general formula I



in which

$R^1$  is a mono-, oligo- or per-fluorinated alkyl group having 1 to 9 C atoms or a mono-, oligo- or per-fluorinated aryl group or  $R^1CH_2CH_2(C=O)-$  where  $R^1 = C_nF_{2n+1}$  and  $n =$  from  $2$  to  $18$ ;  $Y$  is a  $CH_2$ ,  $O$  or  $S$  group,  $R^2$  is a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 8 C atoms or an aryl group and  $R$  is a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 8 C atoms or an aryl group, and  $x = 0, 1$  or  $2$  and  $y = 0, 1$  or  $2$ , where  $(x+y) \leq 2$ .

is subjected to controlled hydrolysis with good thorough mixing in an alcoholic medium which, in addition to water, comprises

- (i) a weak mono- or polybasic acid, or
- (ii) a weak base of the general formula III, or
- (iii) a weak mono- or polybasic acid and a weak

base of the general formula III, or  
 (iv) an acidic or basic salt

at a temperature in the range from  $0$  to  $120^\circ C$  and over a period of from  $0.5$  to  $24$  hours, the water and the alkoxysilane being employed in a molar ratio of from  $2/1$  to  $500/1$ .

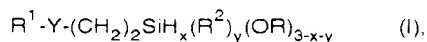
7. A process according to claim 6, characterized in that the pH in the reaction medium is adjusted to a value of from  $2$  to  $12$ .
8. A process according to claim 6 or 7, characterized in that formic acid, acetic acid, propionic acid or citric acid is employed as weak acid.
9. A process according to at least one of claims 6 to 8, characterized in that alkali metal hydrogen sulphate or alkali metal dihydrogen phosphate or aluminium acetate is employed as acidic salt.
10. A process according to at least one of claims 6 to 9, characterized in that magnesium hydroxide or alkali metal acetate or alkali metal bicarbonate or alkali metal carbonate is employed as basic salt.
11. A process according to at least one of claims 6 to 10, characterized in that the alcohol corresponding to the alkoxy group of the organosilane employed is used.
12. A process according to at least one of claims 6 to 11, characterized in that methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol and/or 2-methoxyethanol are/is employed as alcohol.
13. The use of an alcohol-based fluoroorgano-functional siloxane-containing composition according to any of claims 1 to 12, for simultaneous hydrophobizing and oleophobicizing and for dirt- and color-repellent treatment of surfaces, of plastics, of metals and of mineral building materials, for protecting buildings and facades, for coating glass fibres, for silanizing fillers and pigments, for improving the rheological properties of polymer dispersions and emulsions, for hydrophobocizing and oleophobicizing and for dirt- and color-repellent treatment of textiles, leather and cellulose and starch products, and as a release agent, as a crosslinking agent, as an adhesion promoter or as an additive for paints and coatings.

## 55 Revendications

1. Composition contenant un siloxane fluoroorgano-fonctionnel à base d'alcool qui est essentiellement



dépourvu de chlore que l'on peut obtenir par une hydrolyse ciblée d'au moins un alcoxysilane fluoroorgano-fonctionnel de la série du perfluoroalkylalcoxysilane linéaire du tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriméthoxysilane, du tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriéthoxysilane, de l'heptadécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrodécyltriéthoxysilane ou de formule générale I



dans laquelle

$R^1$  est un groupe alkyle mono-, oligo- ou perfluoré ayant 1 à 9 atomes de carbone, ou un groupe aryle mono-, oligo- ou perfluoré ou  $R^1CH_2CH_2(C=O)-$  avec  $R^1 = C_nF_{2n+1}$  et  $n = 2$  à 18.  $Y$  représente un groupe  $CH_2$ ,  $O$  ou  $S$ ,  $R^2$  représente un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique avec de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe aryle et  $R$  représente un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe aryle, et  $x = 0, 1$  ou  $2$  et  $y = 0, 1$  ou  $2$  avec  $(x+y) \leq 2$ , à une température comprise entre  $0$  et  $120^\circ C$  pendant un intervalle de  $0,5$  à  $24$  heures et sous un bon mélange dans un milieu alcoolique qui contient, outre de l'eau,

- (i) un acide mono- ou polybasique faible, ou
- (ii) comme base faible, une alkylamine de formule générale III



dans laquelle  $R^3$  représente un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe aminoalkyle linéaire, ramifié ou cyclique ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe aryle,  $z = 1, 2$  ou  $3$  et les groupes  $R^3$  sont identiques ou différents,

ou

- (iii) un acide mono- ou polybasique faible et une base faible de formule générale III ou
- (iv) un sel acide ou basique.

l'eau utilisée et l'alcoxysilane utilisé étant dans un rapport molaire de  $2$  à  $500:1$ .

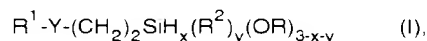
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente un pH compris entre  $2$  et  $12$ .
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la teneur en alcool dans la composition s'élève à  $40$

à  $99,999\%$  en poids

4. Composition selon au moins une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient des siloxanes fluoroorgano-fonctionnels à des quantités de  $0,001$  à  $30\%$  en poids, par rapport à la composition.

5. Composition selon au moins une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle possède une viscosité inférieure à  $10\,000$  mPa s.

6. Procédé de fabrication d'une composition contenant un siloxane fluoroorgano-fonctionnel selon au moins une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on hydrolyse de façon ciblée au moins un alcoxysilane fluoroorgano-fonctionnel de la série du perfluoroalkylalcoxy silane linéaire, du tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriméthoxysilane, du tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriéthoxysilane, de l'heptadécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrodécyltriéthoxysilane ou de formule générale I



dans laquelle

$R^1$  est un groupe alkyle mono-, oligo- ou perfluoré ayant 1 à 9 atomes de carbone, ou un groupe aryle mono-, oligo- ou perfluoré ou  $R^1CH_2CH_2(C=O)-$  avec  $R^1 = C_nF_{2n+1}$  et  $n = 2$  à 18,

$Y$  représente un groupe  $CH_2$ ,  $O$  ou  $S$ ,  $R^2$  représente un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique avec de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe aryle et  $R$  représente un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe aryle, et  $x = 0, 1$  ou  $2$  et  $y = 0, 1$  ou  $2$  avec  $(x+y) \leq 2$ .

en mélangeant bien dans un milieu alcoolique, qui outre de l'eau, contient

- (i) un acide mono- ou polybasique faible ou
- (ii) une base faible de formule générale III ou
- (iii) un acide mono- ou polybasique faible et une base faible de formule générale III ou (iv) un sel acide ou basique.

à une température comprise entre  $0$  et  $120^\circ C$  et pendant un intervalle de  $0,5$  à  $24$  heures, opération dans laquelle on utilise l'eau et l'alcoxysilane dans un rapport molaire de  $2$  à  $500:1$ .

7. Procédé selon la revendication 6,  
caractérisé en ce qu'  
on règle le pH dans le milieu réactionnel à une va-  
leur comprise entre 2 et 12. 5
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7,  
caractérisé en ce qu'  
on utilise comme acide faible l'acide formique, l'aci-  
de acétique, l'acide propionique ou l'acide citrique. 10
9. Procédé selon au moins une des revendications 6  
à 8,  
caractérisé en ce qu'  
on utilise comme sel acide un sulfate acide de métal  
alcalin ou un sulfate acide ou un phosphate diacide 15  
de métal alcalin, ou l'acétate d'aluminium.
10. Procédé selon au moins une des revendications 6  
à 9,  
caractérisé en ce qu'  
on utilise comme sel basique l'hydroxyde de ma- 20  
gnésium ou un acétate alcalin ou carbonate alcalin  
ou un hydrogène carbonate alcalin.
11. Procédé selon au moins une des revendications 6 25  
à 10,  
caractérisé en ce qu'  
on utilise l'alcool correspondant au groupe alcoxy  
de l'organosilane utilisé. 30
12. Procédé selon au moins l'une des revendications 6  
à 11,  
caractérisé en ce qu'  
on utilise comme alcool le méthanol, l'éthanol, le n- 35  
propanol, le i-propanol, le n-butanol, le i-butanol, le  
t-butanol et/ou le 2-méthoxyéthanol.
13. Utilisation de compositions contenant un siloxane  
fluoroorgano-fonctionnel à base d'alcool selon les  
revendications 1 à 12 pour l'hydrophobisation et 40  
l'oléophobisation simultanées ainsi que pour la pro-  
tection des bâtiments et des façades contre les sa-  
lissures et les colorants de surfaces, de matières  
plastiques, de métaux, de matériaux de construc- 45  
tion minéraux, des bâtiments et des façades, pour  
l'enduction des fibres de verre, pour la silanisation  
de charges et pigments, pour l'amélioration des pro-  
priétés rhéologiques des dispersions et émulsions  
de polymères, pour l'hydrophobisation et l'oléopho- 50  
bisation ainsi que pour la protection des textiles, du  
cuir, des produits cellulosiques et d'amidon contre  
les salissures et les peintures, ainsi que comme  
agent de séparation, comme agent réticulant, com-  
me agent favorisant l'adhérence ainsi que comme 55  
additifs pour les peintures et vernis.